Ueber Curcuma-Oel.

Ernst Luksch.

Ueber

Curcuma-Oel.

Zur Kenntnis unsymmetrischer

Phenylhydrazin-Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

von

Ernst Luksch

aus Wien.

WIEN 1906.

Sport-Druckerei, III. Bezirk, Marxergasse Nr. 20 und 22.

Genehmigt

von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren DDr. Rudolf Nietzki und Hans Rupe.

Basel, den 2. Juli 1906.

Prof. Dr. Karl Von der Mühll m. p.
Dekan.

Meiner lieben Mama

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium, Abteilung 2, der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Rupe,

auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen unternommen wurden, sowie

Herrn Prof. Dr. R. Nietzki

meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die mir in so reichem Masse erwiesene Aufmerksamkeit und Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0122

Einleitung.

Die Curcumapflanze oder Gelbwurzel ist eine der zahlreichen Zingiberaceen Hinterindiens; man zählt sie zur Familie der Scitamineen, von deren Vertretern Ingwer und Cardamon als Gewürze jedermann bekannt sind.

Die Curcumawurzel enthält einen wertvollen Farbstoff, das Curcumin, das seit vielen Jahrhunderten zum Färben von tierischer Faser verwendet wird. Wenn auch heutzutage das Curcumagelb infolge der enormen Entwicklung der Farbstoffindustrie seine Bedeutung für die Zeugfärberei in Europa verloren hat, so wird es trotzdem in großen Mengen zum Färben von Margarine, Butter und Wachs verwendet, da es vollkommen unschädlich und sehr lichtecht ist.

Die Wurzel enthält nebst Curcumin auch noch ein ätherisches Oel, das vor der Extraktion des Farbstoffes durch Destillation mit Wasserdampf entfernt werden muß. In diesem Oele entdeckten die Amerikaner Jackson und Menke im Jahre 1882*) einen Alkohol, den sie in Anlehnung an den englischen Namen „Turmeric“ Turmerol nannten.

Sie extrahierten die Wurzel mit Ligroin, dampften das Lösungsmittel ab und destillierten das restierende Oel mit Wasserdampf, wodurch sie ein hellgelbes, schwach-aromatisch riechendes Oel erhielten. Da dasselbe jedoch nicht einheitlich zusammengesetzt war, so zerlegten sie es durch fraktionierte Vacuumdestillation in drei Teile:

1) Vorlauf	bei	60 mm		bis	193°
2) Hauptfraktion	„	„	193°	„	198°
3) Nachlauf	„	„	198°	„	225°.

*) American chemical journal; 4 : 368—374.

Im Kolben blieb etwas Harz zurück. Die Hauptfraktion wurde nochmals fraktioniert, wobei die Vorlage bei 193° und 195° gewechselt wurde.

Analysen:

Fraktion: 193°—195° C = 83,86%, H = 10,54%,
„ 195°—197° C = 83,39%, H = 10,20%,
„ 197°—199° C = 83,92%, H = 10,16%.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$C_{19}H_{28}O$$

mit 83,81% C und 10,29% H.

Der Körper, das Turmerol, ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, das unter Zersetzung bei gewöhnlichem Drucke bei 285°—289° siedet und ein spez. Gewicht von 0,9016 (17°) zeigt. Es dreht den Strahl des polarisierten Lichtes um $[\alpha]_D = 33{,}52°$. InWasser ist es unlöslich, mischt sich jedoch mit allen anderen Lösungsmitteln.

Zur Charakterisierung wurden folgende Derivate dargestellt:

Turmerinsäure.

Wenn man Turmerol mit einer heißen, wäßrigen Lösung von Permanganat behandelt, so finden sich im Reaktionsprodukte folgende Substanzen:

Turmerinsäure,
Terephtalsäure,
Essigsäure und
Kohlensäure.

Die Terephtalsäure wurde mittelst ihres Methylesters (Sm. P. 140°) nachgewiesen. Von der Kohlensäure wurde das Kalksalz, von der Essigsäure das Silbersalz dargestellt.

Die zuerst angeführte Säure, für welche die Entdecker den Namen „Turmeric acid“ (zu deutsch wohl: Turmerinsäure) vorschlugen, wurde über ihr Calciumsalz gereinigt. Sie bildet farblose Nadeln vom Sm. P. 34°—35°; sie sind in Wasser, Alkali und allen Lösungsmitteln, außer in Methylalkohol leicht löslich.

Die Analysen des Calciumsalzes stimmen auf die Formel: $Ca\ (C_{11}H_{13}O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Sm. P.: 100°—110°.

Ferner wurden noch einige andere Salze dargestellt.

Apoturmerinsäure.

Durch neuerliche Behandlung mit Permanganat erhält man die Apoturmerinsäure, eine weiße, wollige Masse von Krystallen, die bei 221° schmelzen und in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Weder von der Säure selbst, noch von ihren Salzen liegen Analysen vor.

Turmerylchlorid.

Erhitzt man Turmerol 4 Stunden lang mit wäßriger Salzsäure im Bombenrohre auf 150°, so erhält man ein braunes Oel, das mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, folgende Analysenzahlen gibt:

C = 78,57%, H = 9,57%, Cl = 12,21%.

Berechnet für $C_{19}H_{27}Cl$:

C = 78,48%, H = 9,30%, Cl = 12,22%.

Ein Körper von gleicher Zusammensetzung entsteht bei der Behandlung von Turmerol mit PCl_3 oder PCl_5.

Durch Kochen von Turmerylchlorid mit Wasser oder Natriumacetat, Cyankalium oder Ammoniak (in alkoholischer Lösung) wird Cl_2 abgespalten, wobei der charakteristische Geruch nach Turmerol auftritt.

Turmerolisobutylester.

Durch Einwirkung von Na auf Turmerol entsteht das Turmerolat; wird dieses mit Isobutyljodid erhitzt, so bildet sich ein schweres Oel, der Isobutylester des Turmerols. Durch fraktionierte Destillation im Vacuum gereinigt, ergibt es bei der Verbrennung Zahlen, die auf die Formel $C_{19}H_{27}O\ C_4\ H_9$ stimmen.

In analoger Weise wurde auch ein Aethylester dargestellt.

* * *

Ferner wurde festgestellt, daß Turmerol Br_2 und HBr addiert.

* * *

Zwei Jahre später erschien im gleichen Blatte von denselben Autoren eine Zusatzarbeit,*) in der sie ihre Resultate etwas spezifizierten und für das Turmerol die Formel: $C_{13}H_{18}O$ aufstellten, vorsichtigerweise mit einem ? versehen.

* * *

Außerdem veröffentlichten 1889 H. Schimmel & Co.**) die Entdeckung von d-Phellandren im Curcumaöle.

Übrige Literatur:

Ber. 5, 1102, Ivanov-Gajewsky.
„ 15, 1761, Jackson & Menke.
„ 16, 571, Jackson & Menke.
„ 17, Ref. 332, Jackson & Menke.
Am. 18, 111, Jackson & Warren.

* * *

So viel wußte man über die Zusammensetzung des Curcumaöles, als auf Veranlassung Herrn Prof. Dr. H. Rupes, im Frühjahr 1904 Herr C. Oesterlin die Arbeit aufnahm.

*) American chemical journal; 6, 81.
**) Geschäftsbericht, April 1889.

H. Rupe vermutete nämlich im Curcumaöle einen Sesquiterpen-Alkohol von unbekannter Konstitution.

Das Ausgangsmaterial stellte H. Schimmel & Co. in Miltitz-Leipzig in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, indem er es extra rein aus der rohen Wurzel mit Dampf destillieren ließ.

C. Oesterlin fraktionierte das Rohöl vorerst sogleich im Vacuum, konnte jedoch keinen konstant siedenden Körper erhalten; daher kochte er es, von der Ansicht ausgehend, daß darin esterartige Verbindungen vorhanden seien, 5 Stunden lang mit 10% wässriger Natronlauge, wodurch er ein bei 156°—157° und 12 mm siedendes Oel erhielt. Ursprünglich glaubte er Jacksons und Menkes Turmerol vor sich zu haben, fand jedoch im Laufe seiner Arbeit, daß der neue Körper keine einzige Alkoholreaktion gibt.

Durch Einwirkung von Br_2 und HBr erhielt er ein Di- und Tetrabromid, respektive Hydrobromid.

Die Bromide sind leicht zersetzliche Oele, deren Bromgehalt den Formeln entspricht.

Das Hydrobromid, mit Eisessigbromwasserstoff dargestellt, stellt ein gelbbraunes Oel dar, dessen Brombestimmung die Formel: $C_{15} H_{20} Br$ bestätigte.

Durch mehrstündiges Kochen mit Pyridin oder KOH (in Alkohol) wird das Bromhydrat in einen bromfreien Körper verwandelt, der bei 130°—131° und 14,5 mm Druck siedet und eine Zusammensetzung zeigt, aus der sich eine Formel $C_{15} H_{25} O$ berechnen läßt. Denselben Körper erhält man direkt aus dem mit Na OH behandelten Rohöle durch Reduktion mit Natriumamalgam oder Natriumalkoholat.

Schließlich läßt sich das Hydrobromid durch Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat in einen Körper überführen, der bei 134°—135° und 17 mm siedet, aber nicht näher untersucht wurde.

* * *

Im Sommer 1904 starb plötzlich C. Oesterlin, seine Arbeit unvollendet zurücklassend. Mit deren Fortführung betraut, sammelte ich vorerst spärliche Aufzeich-

nungen, nach denen ich das Mitgeteilte zusammenstellte und begann meine Arbeit damit, Oesterlins Versuche zu wiederholen.

Ich spaltete also Rohöl und reinigte den erhaltenen Körper durch mehrfaches Fraktionieren im Vacuum; die Analysen deckten sich mit denen meines Vorgängers. Nachdem ich so einen Sauerstoffgehalt erkannt hatte, versuchte ich Alkohol-, Aldehyd- oder Säurereaktionen zu erhalten. Leider waren alle Anstrengungen vergebens; es schien mir nicht unmöglich, daß hier Alkyläther vorlagen, und, wie die Chemie der ätherischen Oele lehrt, wäre hier in erster Linie ein Methylderivat zu erwarten gewesen.

Ich machte also eine Reihe von Methoxylbestimmungen nach Zeisel, ohne jedoch ein Resultat zu erhalten.

Ebensowenig reagierten Semicarbazid, ammoniakalische Silber- oder Kupferlösung.

Nach diesen negativen Versuchen trachtete ich den Körper zuerst zu spalten, um die Abbauprodukte gesondert zu untersuchen. Dabei kam mir ein glücklicher Zufall zu Hilfe: Ich hatte einmal bei der Alkalibehandlung des Rohöles irrtümlich statt der bisher verwendeten 10% NaOH eine 30% angewendet und sah zu meinem größten Erstaunen, daß anstatt bei 156° und 12 mm, wie früher, nun die Hauptmenge des Kolbeninhaltes zwischen 120° und 130° überging. Ich stellte mir nun eine größere Menge dieses Körpers dar, machte damit einige Versuche und war freudig überrascht, als ich ein Semicarbazon erhielt; jetzt war es ein selbstverständlicher Schritt, den neuen Körper mit Bisulfit zu reinigen, Derivate darzustellen und zu entscheiden, ob ein Aldehyd oder Keton vorliege.

Meine erste Annahme war, der Körper wäre ein Aldehyd; denn er reduzierte sehr kräftig ammonikalische Silberlösung. Da aber, wie im experimentellem Teile gezeigt werden wird, alle spezifischen Versuche auf Aldehyde negativ verliefen, so blieb nur die Annahme übrig, er sei ein Keton. Und es gelang mir wirklich, Derivate darzustellen, die dies unzweifelhaft beweisen.

Schließlich gelang es mir, das Vorhandensein von mindestens einer doppelten Bindung im Ketone festzustellen.

Sonderbarerweise ist der neue Körper, für den ich mir erlaube, den Namen:

Curcumon

vorzuschlagen, isomer mit Jacksons und Menkes Turmerol (zweite Formel: $C_{13}H_{18}O$).

Nebst Curcumon erhielt ich Oesterlins Körper $C_{15}H_{21}O$ und das bereits von H. Schimmel & Co. gefundene Phellandren; außerdem zwei Oele vom Siedepunkte 133° und 142° bei 12 mm.

Aus meinen bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß im Curcumaöle ein Körper enthalten ist, der nach meinen und meines Vorgängers Analysen die Formel $C_{15}H_{21}O$ besitzt und unter 12 mm bei 156° siedet.

Die Natur dieses Körpers, speziell die Rolle des Sauerstoffes, ist noch nicht aufgeklärt. Dagegen ist so viel sicher, daß er durch Behandlung mit konzentrierter Säure oder Alkali aufgespalten wird, wobei als Hauptprodukt ein wohlcharakterisiertes **Keton** entsteht.

Was die Konstitution dieses Körpers betrifft, so muß ihre definitive Aufklärung späteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit kann behauptet werden, daß er ein Keton ist und die Gruppe $—CO—CH_3$ neben mindestens einer doppelten Bindung besitzt.

Experimenteller Teil.

Spalten des rohen Curcumaöles.

Mein Ausgangsmaterial, das rohe Curcumaöl, erhielt ich, wie bemerkt, von H. Schimmel; es stellt ein hellgelbes, dünnflüssiges Oel von ingwerartigem Geruche dar. Auf die Zunge gebracht, verursacht es ein heftiges Brennen. Das spez. Gewicht ist: 0,9013 bei 20°.

Bei der fraktionierten Destillation im Vacuum geht die Hauptmenge ohne konstanten Siedepunkt zwischen 150° und 160° bei 12 mm Druck über. Im Kolben blieben zirka 3% eines braunen Harzes zurück.

Um zu einem chemisch einheitlichen Körper zu gelangen, kochte ich das Rohöl 4 Stunden lang mit der doppelten Menge 10% wässeriger Natronlauge, ätherte nach dem Erkalten aus, trocknete den ätherischen Auszug über Nacht mit $CaCl_2$ und dampfte am Wasserbade ab. Das restierende Oel ergab bei der fraktionierten Destillation im Vakuum folgendes Resultat:

Tabelle:

Druck	Badetemperatur	Siedepunkt	Ausbeute
10 mm	100°—150°	70°—100°	4%
10 mm	150°—165°	100°—125°	3%
10 mm	165°—175°	125°—150°	6%
10 mm	175°—185°	150°—160°	80%
10 mm	185°—220°	160°—185°	2%

Im Kolben war etwas Harz zurückgeblieben. Durch abermaliges Fraktionieren des zwischen 150°—160° siedenden Teiles erhält man den Körper als schwach gelbes Oel vom Siedepunkt:

bei 10 mm 154°,
„ 11 mm 155°,
„ 12 mm 156°,
„ 13 mm 158°,
„ 14 mm 159°.

Es stellt eine hellgelbliche Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche dar, die sich leicht mit allen organischen Lösungsmitteln mischt.

Die Verbrennung von 0,2432 g Substanz ergab 0,7390 g CO_2 und 0,2168 g H_2O.

Für $C_{15}H_{21}O$ ist berechnet:	gefunden:
C = 82,87%,	C = 82,83%,
H = 9,76%,	H = 9,97%.

Der Formel Jacksons und Menkes würden entsprechen: C = 82,06%, H = 9,57%.

C. Oesterlin hatte gefunden:

C = 83,00%, H = 9,77%;
C = 82,61%, H = 9,75%;
C = 82,75%, H = 9,50%;
C = 83,08%, H = 9,42%.

* * *

Diesen Körper behandelte ich im Methoxylbestimmungsapparate nach Zeisel mit HJ und Essigsäureanhydrid, erhielt jedoch statt der berechneten 42% AgJ stets nur 3—4%.

Nach Jackson und Menke soll bei der Oxydation von Turmerol Terephtalsäure entstehen. Um dies nachzuprüfen, ließ ich HNO_3 unter verschiedenen Bedingungen auf mein Oel einwirken; ich erhielt eine hellgelbe Schmiere, in der ich jedoch nur Oxalsäure nachweisen konnte.

Keton aus dem Curcumaöle.

Zur Darstellung dieses Ketons ging ich ursprünglich von dem eben beschriebenen Körper aus; später fand ich es rationeller, direkt Rohöl zu verarbeiten.

A. Darstellung aus dem Körper $C_{15}H_{21}O$.

Gleiche Volumina Oel, Alkohol und 30% NaOH werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht, die Reaktionsmasse nach dem Erkalten im Scheidetrichter von der Lauge getrennt und mit Weinsäure neutralisiert. Dann wird solange mit Wasser gewaschen, bis letzteres*) farblos bleibt, mit Pottasche getrocknet und der Alkohol abdestilliert. Das restierende Oel wird wie später unter B. angegeben, im Vacuum fraktioniert. Ausbeute 60—70%.

B. Darstellung aus Rohöl.

Rationeller kommt man zum gleichen Ziele, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen Rohöl spaltet. Da sich dieses jedoch bei der Alkalibehandlung stärker färbt als der Körper $C_{15}H_{21}O$, so ist ein Zusatz (zirka $^1/_2$%) von Tierkohle anzuraten.

Lauge und Waschwässer werden vereinigt erst alkalisch, dann sauer ausgeäthert, wodurch man noch etwas Keton, sowie das Seite 31 erwähnte Phenol erhält. Natürlich tritt letzteres auch neben Oesterlins Körper auf, wenn man nur 10% Lauge nimmt.

Die Destillation ergab bei folgender Durchführung die besten Resultate: Der Fraktionskolben, über dessen Ansatzrohr ein kleine Kühler geschoben ist, wird im Oelbade unter Atmosphärendruck erhitzt, bis die Temperatur der abziehenden Dämpfe auf 210° gestiegen ist Das im Vacuum sehr leicht flüchtige Destillat bezeichne ich als „Vorlauf“; es enthält hauptsächlich d-Phellandren

*) Aufarbeitung siehe unter B. a. f. S.

neben wenig Keton. Ist dieser Punkt erreicht, so unterbricht man die Destillation, läßt das Bad auf 130° abkühlen und schaltet die Pumpe ein. Nun steigt man wieder mit der Temperatur des Oelbades, wobei gegen 110° unter 10 mm (Temperatur des Kolbeninhaltes) die ersten Tropfen eine beginnende Destillation anzeigen; bei 120° siedet das Oel flott und die Hauptmenge geht bis 130° über.

Man nimmt zweckmäßig noch eine Zwischenfraktion von 130°—150° und treibt den Rest als Nachlauf bis 165° möglichst rasch über. Dieser Teil besteht großenteils aus dem Körper $C_{15}H_{21}O$ und wird nochmals gespalten. Im Kolben bleibt zirka 10% Harz zurück. Durch den Kühler läßt man solange Wasser laufen, bis die Temperatur der abziehenden Gase auf 110° gestiegen ist.

Fraktionstabelle:

Fraktion	Druck	Badtemp.	Siedepunkt.	Ausbeute
Vorlauf	740 mm	— 250°	170°—210°	5%
Hauptfraktion	10 mm	— 150°	110°—130°	60%
Zwischenfraktion	10 mm	— 175°	130°—150°	10%
Nachfraktion	10 mm	— 195°	150°—165°	10%

Der Siedepunkt bleibt bei folgenden Temperaturen längere Zeit konstant.

Bei 170°—188° (740 mm) destilliert Phellandren
„ 120°—125° (10 mm) „ Curcumon
„ 133° (10 mm) „ } nicht
„ 142° (10 mm) „ } untersucht
„ 154°—158° (10 mm) „ $C_{15}H_{21}O$.

Aufarbeitung der einzelnen Teile.

Die Hauptfraction wird 10 Stunden lang mit der doppelten Menge Natriumbisulfitsolution (conc.) geschüttelt, das Additionsprodukt, ein dicker Brei von weißen, wohl ausgebildeten Blättchen, abgesaugt, fünfmal mit Alkohol-Aether (1 : 1) gewaschen und in Wasser gelöst. Nun wird

mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Auskühlen mit Aether extrahiert. Die mit $CaCl_2$ getrocknete Lösung wird abgedampft und im Vacuum destilliert.

Wenn das Waschen des Bisulfitkörpers sorgfältig durchgeführt worden war, so geht der ganze Kolbeninhalt bei 120° unter 10 mm über. Auf diese Art erhält man aus diesem Fractionsteile ein Oel von vorzüglicher Reinheit in einer Ausbeute von 45% des Rohöles.

Vorlauf und Zwischenfraction werden auch mit Bisulfit behandelt und ergeben noch etwa 5% Keton. Das nicht angegriffene Oel des Vorlaufs wird auf Phellandren, das der Zwischenfraction mit dem Nachlaufe wieder auf Keton verarbeitet. (Alkalibehandlung, wie bereits angegeben). Desgleichen wird der Alkohol-Aether, mit dem der Bisulfitkörper gewaschen wurde, abgedampft, der Rückstand alkalisch gemacht und nochmals gespalten.

Curcumon.

Das auf die eben beschriebene Art dargestellte Keton ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von schwach aromatischen Geruche, das in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich ist; auf die Zunge gebracht, verursacht es ein heftiges Brennen.

Dieses Produkt wurde zunächst analysiert; die Resultate stimmten jedoch weder unter sich, noch war daraus eine Formel zu berechnen, die mit den Formeln der später zu berechnenden Derivate in Einklang zu bringen war.

Daher wurden zur Herstellung eines analysenreinen Körpers 40 g mit Bisulfit gereinigtes Oel in der gleichen Menge Alkohol gelöst und mit einer höchst concentrierten Lösung der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nun wird ein kleiner Ueberschuß Kaliumacetat in conc. alkoholischer Lösung zugegeben; es fällt KCl aus, und nach längerem Stehen bilden sich weiße, glänzende

Blättchen, die, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 122° zeigen.

Ein Teil davon wurde für die Analyse reserviert, die Hauptmenge mit dem gleichen Gewichte wässeriger Phosphorsäure vom spec. Gewichte 1,700 (Mineralsäuren hätten Umlagerungen erwarten lassen) eine halbe Stunde am Drahtnetze gekocht und erkalten gelassen. Nun ätherte ich aus, trocknete mit $CaCl_2$, dampfte den Aether ab und fractionierte den Rückstand im Vacuum: Es gingen 35,9 g zwischen 120° und 120,5° über, während der Druck von 10 mm auf 9,75 mm sank. Spec. Gew. bei 20°: 0,9508.

Curcumon siedet unter:

10 mm bei 120°,
11 mm „ 121°,
12 mm „ $122^1/_2{}^0$,
13 mm „ 124°,
14 mm „ 125°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.	II.
Substanz . . .	0,1860 g,	0,1842 g,
CO_2	0,5600 g,	0,5548 g,
H_2O	0,1615 g,	0,1575 g,
C	82,11%	82,19%,
H	9,69%	9,57%.

Aus solchen Angaben läßt sich eine Formel $C_{13}H_{18}O$ berechnen, der 82,06% C und 9,54% H entspricht.

Zur Kontrolle wurden einige Derivate dargestellt.

Semicarbazon.

Die Darstellung dieses Körpers wurde bereits geschildert; es wäre nur noch hinzuzufügen, daß man, um schöne Krystalle zu erhalten, möglichst wenig Alkohol nehmen muß. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analysen:

1) 0,1745 g Substanz gaben 0,4346 g CO_2 und 0,1337 g H_2O,
2) 0,2154 g „ „ 0,5382 g CO_2 „ 0,1656 g H_2O,
3) 0,1476 g „ „ 22,7 ccm N_2 bei 738 mm u. 18°,
4) 0,3763 g „ „ 56,4 ccm N_2 „ 737 mm u. 18°.

Für $C_{14}H_{21}ON_3$ ist berechnet:		gefunden:
C . .	67,93% . .	1) 67,92%,
		2) 68,14%,
H . .	8,56% . .	1) 8,57%,
		2) 8,60%,
N . .	17,03% . .	3) 17,16%,
		4) 16,70%.

Oxim.

Das Oxim bildet sich, wenn man die berechneten Mengen Curcumon und Hydroxylaminchlorhydrat in 50% Alkohol löst und einen kleinen Ueberschuß Soda zusetzt; man läßt über Nacht stehen, erwärmt eine halbe Stunde am Wasserbade, verdünnt mit Wasser und äthert aus. Nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalze wird der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Oel im Vacuum destilliert.

Das Oxim ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, das bei 159° und 11 mm siedet; es erstarrt nicht einmal im Kältegemische.

Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

		I.	II.	III.
Substanz		0,3020 g	0,3508 g	0,2860 g,
CO_2	=	0,8440 g	—	—
H_2O	=	0,2519 g	—	—
N_2	=	—	25,1 ccm	19,7 ccm,
B	=	—	746,0 mm	745,0 mm,
T	=	—	27,0°	25,0°.

Für $C_{13}H_{19}ON$ ist

berechnet:	gefunden: I.	II.	III.
C = 76,03%	76,22%	—	—
H = 9,30%	9,33%	—	—
N = 6,84%	—	7,04%	7,35%.

Amin.

Um das Oxim zum Amin zu reduzieren, wurde es mit einem geringen Ueberschusse Natrium in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten verdünnte ich mit Wasser, ätherte aus und fractionierte nach dem Abdampfen und Trocknen im Vacuum. Der Körper, ein farbloses, öliges Gebilde, siedet bei 138°—138° und 11 mm. Er gibt die Isonitrilreaction und verharzt leicht.

Das Amin wurde nicht analysiert.

* * *

Schließlich wurde das Oxim verwendet, um das Keton zu regenerieren. Durch halbstündliches Kochen mit verdünnter HCl zerfällt es glatt unter Bildung eines Oeles, das gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung zeigt, wie Curcumon.

Hydrazon.

Die berechneten Mengen Hydrazinsulfat und Curcumon werden in einer Reibschale gut verrieben, mit Alkohol in einen Erlenmeyer-Kolben gespült und mit $Ba(OH)_2$ versetzt. Nach längerem Stehen verdünnt man mit Wasser, kocht etwas und filtriert heiß vom $BaSO_4$; das ausgeschiedene Oel erstarrt beim Erkalten und kann aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert werden.

Der Körper, weiße Blättchen, verharzt sehr schnell an der Luft und konnte daher nicht näher untersucht werden.

Phenylhydrazon.

Moleculare Mengen Keton und Phenalhydrazin werden mit wenig Alkohol zur Lösung gebracht, eine Spur Eisessig zugesetzt und die sich etwas erwärmende Masse bis zum Erstarren gerührt; dann streicht man auf Ton und krystallisiert nach dem völligen Trocknen aus Wasser und Alkohol um.

Der Körper bildet farblose Blättchen, die bei zirka 90° schmelzen.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,4195 g Substanz 39,7 ccm N_2 bei 743 mm und 15,0°.

Für $C_{19}H_{23}N$ ist berechnet: . N . . . 10,01%
gefunden: . . N . . . 10,07%

p-Bromphenylhydrazon.

In analoger Weise erhält man das p-Bromderivat aus Curcumon und p-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lösung.

Der Körper besteht aus farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 71° schmelzen. Sie bräunen sich rasch an der Luft und sind in Alkohol, Aether, Aceton etc. leicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel: $C_{19}H_{22}N_2Br$: 0,3643 g Substanz gaben 28,0 ccm N_2 bei 742 mm und 24,0°.

Es ist berechnet: 7,84% N, gefunden wurden 7,88% N.

Curcumonchlorid.

In das Keton wird vorsichtig ein kleiner Ueberschuß von PCl_5 eingetragen, die Reaktionmasse mit Wasserdampf destilliert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers erhält man bei der fraktionierten Vacuumdestillation zwei konstant siedende, dicke Oele.

Das erste, in einer Ausbeute von 15%, bei 144°—146° unter 11 mm, ein zweites, 70%, bei 157°—160°. Diese Körper wurden nicht näher untersucht.

Eine neue Richtung nahm der Gang meiner Arbeit, als mir der Nachweis des Keton-Charakters meines Körpers gelang. Bis hierher glaubte ich nämlich einen Aldehyd vor mir zu haben, und machte viele vergebliche Versuche, die zugehörige Säure zu finden. Erst durch die

Einwirkung von NaOBr auf Curcumon.

konnte ich das Vorhandensein einer $-CO-CH_3$ Gruppe feststellen.

Ich schüttelte Curcumon 30 Stunden mit der berechneten Menge einer wäßrigen NaOBr-Lösung auf der Schüttelmaschine, bis anstatt der Oelschicht auf der Oberfläche sich am Boden der Flasche ein Oel in schweren Tropfen ausschied. Dann aetherte ich aus, trocknete mit $CaCl_2$ und destillierte nach dem Abdampfen des Aethers den Rückstand unter normalem Drucke. Zwischen 150°—155° geht das Bromoform über, das nochmals fraktioniert, einen Siedepunkt von 151° zeigt. Es hat den charakteristischen Geruch, erstarrt im Kältegemisch und gibt die Isonitrilreaktion.

Die Mutterlauge vom Ausäthern wird mit Bisulfit versetzt, angesäuert, mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Eindampfen wurde das rückständige Harz mit Sodalösung und Tierkohle in der Wärme behandelt, wobei es sich unter CO_2Entwicklung teilweise löst. Aus der klaren Lösung scheidet sich die Säure beim Ansäuren als dickes Oel ab; sie wurde nicht näher untersucht.

* * *

Nachdem ich so das Curcumon als Keton erkannt hatte, stellte ich Kondensationsprodukte mit Aldehyden dar.

Das

Benzilidencurcumon

entsteht aus Benzaldehyd und Curcumon, wenn man zur alkoholischen Lösung molekularer Menge eine Spur KOH (1:1) zusetzt. Die Masse erstarrt zu einem weißen Krystallbrei, der abgesaugt und mehrmals aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert wird. Der Körper bildet prächtig glänzende Blättchen, die bei 102° schmelzen.

Analysen:

Substanz:	ergab:	und:
1) 0,1708 g	0,5408 g CO_2	0,1201 g H_2O
2) 0,1726 g	0,5549 g CO_2	0,1270 g H_2O

Für $C_{22}H_{24}O$ ist berechnet: gefunden:

C . . . . . 86,28%, . . . 1) 86,35%, 2) 86,42%,
H . . . . . 7,97%, . . . 1) 7,82%, 2) 8,17%.

Piperonalcurcumon.

In analoger Weise wird das Piperonalderivat dargestellt. Auch in Bezug auf Löslichkeit und Aussehen gleicht es dem Benzalderivate.

Sm. P. 113°.

Bei der Analyse von 0,2525 g Substanz erhielt ich: 0,7231 g CO_2 und 0,1537 g H_2O.

Für $C_{21}H_{22}O$ ist:

berechnet: C . . . 78,26%, H . . . 6,83%,
gefunden: C . . . 78,10%, H . . . 6,81%.

Andere Kondensations-Produkte.

Außerdem wurde Curcumon mit o- und m-Nitrobenzaldehyd sowie mit Vanilin kondensiert. Alle diese Körper krystallisieren schön und sind leicht rein zu erhalten.

Curcumonbromhydrat.

3 g Curcumon werden mit der doppelten Menge Eisessigbromwasserstoffes (bei 0° gesättigt) einige Tage stehen gelassen und nach dieser Zeit auf Eis gegossen. Es sinkt ein braunes Oel zu Boden, das in Aether aufgenommen und mit Eiswasser gewaschen wird. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet; es bleibt ein schweres, rotbraunes Oel zurück, dessen Bromgehalt nicht der Formel entspricht. Es kann dieses Resultat nicht verwundern, denn es zeigt sich, daß das Bromid schon durch Waschen mit Eiswasser zersetzt wurde; ferner läßt sich aus solchen dicken Oelen auch bei langem Stehen im Vacuum weder Feuchtigkeit, noch Aether völlig entfernen.

Besseren Erfolg hatte ich durch direkte Behandlung von Curcumon mit HBr. Ich leitete gasförmigen HBr unter guter Kühlung in das Keton, bis es heftig rauchte. Dann ließ ich es eine Woche über $CaCl_2$ und CaO stehen und bekam so einen Körper, der bei der Brombestimmung nach Carius folgende Zahlen lieferte:

0,1484 g Oel ergaben 0,0624 g AgBr.
Für $C_{13}H_{19}OBr$ ist berechnet: 29,50%,
gefunden: 17,89%.

* * *

Versuche mit negativem Resultate, welche dazu dienen sollten, die Aldehydnatur des Curcumons zu beweisen:

Oxydationsversuche.

Bei der ersten Untersuchung des neuen Spaltungsproduktes aus dem Curcumaöle schien es mir ein Aldehyd zu sein, da ammoniakalische Silberlösung bereits bei normaler Temperatur unter kräftiger Spiegelbildung reduziert

wurde. Es zeigte sich aber erst viel später der Irrtum dieser Auffassung, nachdem so viele Zeit und Arbeit angewandt worden war, um diese vermeintliche Aldehydnatur zu beweisen.

So versuchte ich die Einwirkung einer ammoniakalischen Silbernitratlösung folgendermaßen: $AgNO_3$ wird in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge NaOH versetzt, der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen und in sehr verdünntem NH_3 fast vollständig gelöst. Das Oel wird in der 200fachen Menge Wasser suspendiert und mit einem geringen Ueberschusse der so bereiteten Ag-Lösung versetzt. Die Flaschen werden bei zirka 50° gut verkorkt eine Woche lang stehen gelassen und alle Stunden umgeschüttelt.

Das Silber scheidet sich unter Spiegelbildung aus; nach der angegebenen Zeit wird HCl zugegeben, 5 Minuten gekocht, vom AgCl filtriert, die Säure ins Filtrat mit Alkohol gespült, letzteres soda-alkalisch gemacht und bis zur beginnenden Salzhaut eingeengt. Nach dem Erkalten ätherte ich aus und erhielt durch Abdampfen des Aethers eine gelbe Masse, die sich leider nur spurenweise in Soda löst.

Ebenso ergebnislos blieben Versuche, bei denen der Körper mit ammoniakalischer Ag-Lösung längere Zeit am Wasserbade oder auf offener Flamme erwärmt wurde. Es wurden stets beträchtliche Mengen Ag ausgeschieden, aber ein faßbares Oxydationsprodukt konnte nicht erhalten werden.

Versuche, aus dem Oxim ein Nitril zu erhalten.

Bekanntlich unterscheiden sich die Aldoxime von den Ketoximen dadurch, daß erstere beim Kochen mit Essigsäure-Anhydrid unter Wasserabspaltung ein Nitril liefern, letztere aber nicht:

$$R - CH = NOH \longrightarrow R - CN + H_2O.$$

Wäre das Curcumaspaltungsprodukt ein Aldehyd gewesen, so hätte man aus seinem Oxim das Nitril und daraus die Säure darstellen können.

Ich kochte also das Oxim mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler und goß die Reaktionsmasse in Wasser. Dann ätherte ich aus und fraktionierte nach dem Trocknen und Abdampfen den Rückstand im Vacuum. Der derart erhaltene Körper ist ein dickes, farbloses Oel, das bei 178° 179° und 11 mm siedet; während des Destillierens scheiden sich zahlreiche stark lichtbrechende Krystalle in der Vorlage aus, so daß sogar die Abflußröhre des Kolbens verstopft wird.

Das Destillat riecht stark nach Acetamid.

Fraktionstabelle.

Druck	Bad	Siedepunkt		Anmerkung
11 mm	—150°	120°—140°	5%	Keton?
11 mm	—190°	140°—170°	10%	
		bei 159° konstant:		Oxim.
11 mm	—210°	170°—180°	70%	
		bei 178°—179° konstant:		Körper?

Beim Kochen dieses neuen Körpers mit 30% Kalilauge (methylalkoholisch) spaltet sich zwar NH_3 ab; ich erhielt aber statt der ersehnten Säure das Oxim neben Keton rückgebildet. Wahrscheinlich war der Körper nur das Acetylderivat des Oxims.

Auch mannigfache Variationen hatten stets dasselbe Ergebnis. Es mag noch erwähnt werden, daß der Siedepunkt eines Nitriles bedeutend tiefer liegen müßte.

Versuch zur Darstellung einer Naphtocinchoninsäure.

Bekanntlich hat Döbner gefunden*), daß Aldehyde beim Kochen mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin eine sehr interessante Ringschließung zeigen, die zur Bildung von Derivaten der β-Naphtocinchoninsäure führt:

*) Döbner, Felber: Ber. 27, 2025.

$$C_{10}H_7(NH_2)\ [\beta] + R.CHO + CH_3.CO.COOH \longrightarrow$$
$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N{:}C.R \\ \diagdown C{:}C.H \\ \quad\ \cdot \\ \quad COOH \end{matrix} + 2\,H_2O + H_2.$$

Wie sich in der letzten Zeit gezeigt hat, eignen sich zu diesen Reaktionen besonders die hoch molekularen Aldehyde der ätherischen Oele, sodaß jetzt mit Hilfe dieses Verfahrens häufig Gehaltsbestimmungen, z. B. von Citral und Citronellal ausgeführt werden. Die so erhaltenen Säuren zeichnen sich durch große Schwerlöslichkeit und scharfen Schmelzpunkt aus.

Zur Darstellung dieser Säure kochte ich 20 g Oel (durch Bisulfit gereinigt) mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin in 50 g absolutem Alkohol drei Stunden am Rückflußkühler; nach dem Erkalten schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol + konzentrierter Salzsäure (1 : 1) umkrystallisiert wurden; das Chlorhydrat löste ich in NH_3, fällte mit Essigsäure und krystallisierte aus Alkohol und Wasser um.

Ich erhielt so farblose Nadeln, deren Stickstoffgehalt auf die α-Methyl-β-Naphtol-Cinchonin-Säure stimmt. Sm. P. 297°.

Mein Körper hätte analog dem Citral bei zirka 225° schmelzen müssen.

Das Auftreten dieser genannten Säure ist leicht zu erklären. Schon Döbner hat bemerkt, daß beim längeren Kochen die Methyl-Naphtolcinchonin-Säure auftreten kann, indem die Brenztraubensäure in bekannter Weise zu Acetaldehyd und CO_2 gespalten wird; letzterer bewirkt dann die Ringschließung.

$$CH_3 — CO — COOH \longrightarrow CH_3 — CHO + CO_2.$$

Nach dem Ergebnis dieses Versuches konnte der neue Körper kein Aldehyd sein.

* * *

Phellandren.

Das Phellandren bildet den Vorlauf bei der Destillation des mit Alkali behandelten Curcama-Oeles. Es tritt in einer Menge von 5% auf, wie bereits H. Schimmel & Co. bemerkten, und wurde sein Nitrit identifiziert.

Der angenehm nach Cymol riechende Vorlauf wird nochmals fraktioniert und 10 g des bei 170°—175° überdestillierten Teiles in der doppelten Menge Ligroin gelöst. Diese Lösung versetzte ich mit 10 g $NaNO_2$ in 16 g H_2O und fügte unter guter Kühlung 10 g Eisessig tropfenweise hinzu. Ueber Nacht erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen wird. Aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert, stellt das Nitrit weiße, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 108° schmelzen.

Nach den neueren Untersuchungen von Semmler und Wallach *) kommen in der Natur zwei Phellandrene vor, von denen das eine, das α-Rechts-Phellandren folgende Formel hat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH\!<\!\begin{matrix} CH = CH \\ CH_2 - CH \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH_3$$

Es gibt zwei stereoisomere Nitrite, von denen das eine bei 113—114°, das andere bei 105° schmilzt.

Das zweite Phellandren, das β-Pseudo-Phellandren, hat die Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH\!<\!\begin{matrix} CH = CH \\ CH_2 - CH \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH_2$$

und gibt zwei Nitrite, welche bei 102° bezw. 97—98° schmelzen.

Das von mir im Curcumaöle entdeckte Phellandren gibt, wie bemerkt, ein Nitrit vom Schmelzpunkt 108°, dürfte also wohl aus Rechtsphellandren bestehen.

---

*) Ann. 336, 1904: Seite 9.
Ann. 343, 1904: Seite 24.

Phenol.

Es wurde bereits bemerkt, daß neben Curcumon und Phellandren auch ein Phenol unter den Spaltungsprodukten des Rohöles auftritt.

Zur Isolierung desselben säuerte ich die alkalisch ausgeätherten Unterlaugen an und zog sie nochmals mit Aether aus. Dadurch erhielt ich eine rotbraune Masse, die von Krystallen durchsetzt war. Auf Ton gestrichen und mit wenig Alkohol gewaschen, ergeben sich farblose Blättchen, die bei 73° schmelzen. Um zu einem einheitlichen Körper zu gelangen, stellte ich durch Kochen mit Essigsäure-Anhydrid ein Acetylderivat dar, welches ein braunes, fein krystallinisches Pulver bildet.

Ferner konnte ich ein Natrium-, Blei- und Baryumsalz darstellen, aber ebensowenig, wie das Phenol selbst, näher untersuchen; man erhält es nämlich nur in Ausbeuten von 2%—3%, wovon noch ein großer Teil durch die Reinigung verloren geht.

* * *

Von anderen Nebenprodukten seien erwähnt:

	Körper vom Siedepunkt
1.) Im Vorlaufe	„ 110° u. 11 mm
2.) In der Zwischenfraktion	„ 133° u. 11 mm
3.) „ „ „	„ 142° u. 11 mm

Diese Oele sind wahrscheinlich nur Gemische von Oesterlins Körper und Curcumon.

Zur Kenntnis unsymmetrischer

Phenylhydrazin-Derivate.

Einleitung.

In den Jahren 1898—1904 veröffentlichten die Herren H. Rupe, Heberlein, Rössler, Všetècka, Batik und Schulz teils in den Annalen, teils in Dissertationen eine Reihe von Arbeiten über die Einwirkung von Chloressigsäure-Derivaten auf Phenylhydrazin.

Bei diesen Versuchen über die Fernwirkung einzelner Gruppen auf einander zeigte es sich, daß Chloressigsäurederivate mit stark basischen Resten z. B. Chloracetanilid stets unsymmetrische Phenylhydrazin-Kondensationsprodukte geben, während schwächer basische Komplexe z. B. Phenetidine, meist Gemische symmetrischer und unsymmetrischer Derivate liefern. Stark saure Verbindungen der Chloressigsäure endlich z. B. Amidobenzoësäuren, bilden fast ausschließlich symmetrische Körper. Ferner wurden o- und p-Nitranilin auf ihr diesbezügliches Verhalten geprüft. Da zeigte es sich, daß das o-Nitranilin, dessen Basizität durch die Nachbarschaft von NO_2 und NH_2 zurückgedrängt ist, nur das symmetrische Hydrazin bildet, während die stärkere Basis, das p-Nitranilin symmetrische (in sehr geringem Maße) und unsymmetrische Verbindungen überwiegend eingeht.

Es war nun von Interesse, auch das m-Nitranilin mit Phenylhydrazin zu kondensieren. Nach der Theorie H. Rupes war nur das asymmetrische 1-Nitrobenzol-3-aminoacetyl-Phenylhydrazin zu erwarten, da das m-Nitranilin größere Basizität zeigt, als seine beiden Isomeren, wie die größere Beständigkeit seiner Salze, sowie die leichte Diazotierbarkeit beweisen.

Im Verlaufe meiner Arbeit zeigte es sich, daß diese Vermutung richtig war, indem das symmetrische Kondensationsprodukt weder direkt, noch auf Umwegen erhalten werden konnte.

Zur Kontrolle stellte ich meinen Hauptkörper auch nach der Methode von E. Fischer durch Kondensation von m-Nitrochloracetanilid mit Anilin, Nitrosierung und Reduktion des Produktes dar. Dieser Körper erwies sich völlig identisch mit dem direkt erhaltenen.

Was die praktische Ausführung der Arbeit anbelangt, so muß hervorgehoben werden, daß man, um schön krystallisierende Körper zu erhalten, Ausgangsmaterial und Zwischenprodukte sorgfältig reinigen muß.

Mit Bezug auf die Löslichkeits-Verhältnisse der vorkommenden Körper kann gleich hier erwähnt werden, daß die freien Basen nur in organischen Solventien, die Chlorhydrate jedoch auch in heißem Wasser löslich sind und beim Erkalten wieder auskrystallisieren. Die Kondensationsprodukte des Hauptkörpers mit Benzaldehyd etc. sind auch in siedendem Alkohol nur schwer in Lösung zu bringen.

Experimenteller Teil.

Kondensation von m-Nitranilin mit Phenylhydrazin.

Darstellung des m-Nitrochloracetanilids.

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,CH_2Cl\ (1)\\ NO_2(3)\end{cases}$$

Technisches m-Nitranilin, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, löste ich in 1 Mol. Pyridin und gab die berechnete Menge Monochloracetylchlorid, mit dem zehnfachen Volum Aether verdünnt, in kleinen Portionen zu. Nach beendeter Reaktion wird die Maße zwei Stunden sich selbst überlassen, der Aether abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen. Dann wird abgesaugt und zweimal aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper bildet gelbe Krystalle, die bei 83° schmelzen. Sie sind in Wasser schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

0,2145 g Substanz gaben 24,8 ccm N_2 bei 741 mm und 15,0°;
0,2349 g „ „ 0,1586 g AgCl nach Carius.

Für $C_8H_7OClN_2$ ist berechnet:	gefunden:
N 13,05%	. . . . 13,13%,
Cl 16,53%	. . . . 16,70%.

Kondensation des m-Nitrochloracetanilids mit Phenylhydrazin.

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,N\,.\,NH_2\,.\,HCl\ (1)\\ NO_2(3)\qquad\qquad\quad C_6H_5\end{cases}$$

1 mol des eben beschriebenen Körpers werden mit 2 mol Phenylhydrazin und etwas Alkohol eine Stunde am Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert mehrmals aus Wasser und Alkohol um.

Der Körper stellt farblose, schön ausgebildete Blättchen dar, die bei 203° schmelzen.

Es konnte weder durch fraktionierte Krystallisation der Rückstände aus den Mutterlaugen, noch durch gänzliche Änderung des Verfahrens, (z. B. 1 mol Anilid, 1 mol Phenylhydrazin und 1 mol Pyridin), ein Körper von abweichenden Eigenschaften erhalten werden.

Analyse:

0,1796 g Substanz ergaben 29.2 ccm N_2 bei 730 mm 15°.

Für $C_{14}H_{15}O_3N_4Cl$ ist:

N . . . . berechnet: 17,79%, gefunden: 18,18%.

Asymmetrisches 1-Nitrobenzol-3-aminoacetylhydrazin.

$$C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot NH_2 \ (1) \\ NO_2 \ (3) \qquad\qquad C_6H_5 \end{cases}$$

Zur Darstellung der freien Base löste ich das Chlorhydrat in möglichst wenig Alkohol und gab NH_3 bis zur beginnenden Trübung hinzu. Ueber Nacht fallen zarte, gelbliche Nadeln aus, die 2 mal aus Wasser*) umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 134° zeigen.

Bei der Verbrennung ergaben:

0,1105 g Substanz 0,2385 g CO_2 und 0,0493 g H_2O.
0,1721 g „ 29,6 ccm N_2 bei 739 mm und 12°.

Für $C_{14}H_{14}O_3N_4$ ist berechnet:		gefunden:
C	58,74%	58,98%;
H	4,97%	4,99%;
N	19,62%	19,76%.

Acetylderivat.

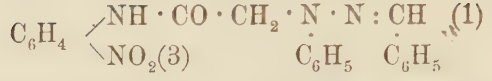
$$C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \ (1) \\ NO_2(3) \qquad\qquad C_6H_5 \end{cases}$$

Das Chlorhydrat wurde in wenig heißem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Kaliumacetat und Essigsäure-Anhydrid zugesetzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, wodurch sich glänzend-weiße Schuppen abscheiden. Aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 179°.

Analyse: 0,2712 g Substanz gaben:
42,7 ccm N_2 bei 728 mm und 15°.
Für $C_{16}H_{16}O_4N_4$ berechnet sich: N 17,11%;
gefunden: N . . . . 17,56%.

*) Mit etwas Alkohol.

Benziliden-Derivat.

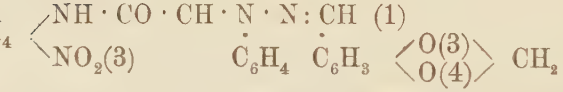


Molekulare Mengen der freien Base und Benzaldehyd werden mit wenig Alkohol 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten fallen schön ausgebildete Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 220° schmelzen. Ursprünglich farblos, färben sie sich am Lichte bald gelb.

0,1820 g Substanz lieferten bei der Analyse 24,5 ccm N_2 bei 740 mm und 15°.

Für $C_{21}H_{17}O_3N_4$ ist berechnet: N . . . 15,01%,
gefunden: N . . . 15,26%.

Piperonal-Derivat.



Analog wurde das Piperonal-Derivat dargestellt. Sm. P. 212°.

Analyse: 0,1276 g ergaben 18,0 ccm N_2 bei 739 mm und 12°, entsprechend: N . . . 16,58%.

Für $C_{22}H_{18}O_5N_4$ ist berechnet: N . . . 16,23%.

m - Nitrobenziliden - Derivat.

$$C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \dot{N} \cdot N : \dot{C}H\,(1) \\ NO_2\,(3) \qquad\qquad \dot{C}_6H_5 \quad \dot{C}_6H_4 \cdot NO_2\,(3) \end{cases}$$

Schließlich wurde noch in derselben Weise das m - Nitrobenziliden - Derivat dargestellt. Sm. P. 108°. Analysiert ergaben 0,1673 g Substanz 23,5 ccm N_2 bei 751 mm und 9°.

Für $C_{21}H_{17}O_5N_5$ berechnet: N . . . 16,72 %;
gefunden: N . . . 16,80 %.

Darstellung des Hauptkörpers nach E. Fischer.

Kondensation des m-Nitrochloracetanilids mit Anilin.

$$C_6H_4 \begin{cases} NH \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, HN \,.\, C_6H_5\ (1) \\ NO_2\ (3) \end{cases}$$

Um auf indirektem Wege das asymmetrische Kondensationsprodukt des m-Nitrochloracetanilids mit Phenylhydrazin zu erhalten, ließ ich das Acetanilid erst auf Anilin einwirken. In einem Erlenmeyerkolben mit Steigrohr wurden 1 mol Anilid und 2 mol Anilin eine Stunde am Wasserbade gekocht und das Reaktionsprodukt mit Wasser + Alkohol + Salzsäure gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren resultiert ein weißes Krystallmehl, das bei 210° schmilzt.

0,1987 g des Körpers gaben bei der Stickstoffbestimmung 27,0 ccm N_2 bei 738 mm und 11° mm, entsprechend . . . . . N . . . 15,48%.

Für $C_{14}H_{13}O_3N_3$ ist berechnet: N . . . 15,54%.

Nitrosanilid.

$$C_6H_4 \begin{cases} NH \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, N \,.\, NO\ (1) \\ NO_2\ (3) \qquad\quad C_6H_5 \end{cases}$$

Das 1-Nitrobenzol-3-Aminoacetylnitrosanilid entsteht nach der Methode von E. Fischer durch Nitrosieren des vorbesprochenen Körpers. Zu diesem Ende löst man letzteren in einem heißen Gemische von Eisessig und Alkohol, kühlt schnell auf 0° ab und setzt tropfenweise die berechnete Menge Nitrit in wässeriger Lösung zu. Der Körper fällt sofort in weißen Flocken aus; man saugt ab und krystallisiert aus Wasser um. Gelbliche Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 100°.

Die Analyse von 0,1990 g Substanz ergab 32,4 ccm N_2 bei 738 mm und 15°.

Für $C_{14}H_{12}O_4N_4$ ist berechnet: N . . . 18,70%,
gefunden: N . . . 18,41%.

Reduktion des Nitrosanilids zum asymmetrischen Hydrazid.

$$C_6H_4\begin{matrix}NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot NO\ (1)\\ NO_2\ (3)\qquad\quad C_6H_5\end{matrix} + 2H_2 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot NH_2\ (1)\\ NO_2\ (3)\qquad\quad C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

Den Vorschriften E. Fischers folgend, suspendierte ich 5 g feingepulverten Nitrosokörper in 50 g Alkohol und 10 g Essigsäure und fügte unter guter Kühlung überschüssigen Zinkstaub, in Alkohol aufgeschlämmt, hinzu. Dann wurde eine Stunde lang geschüttelt und siedender Alkohol bis zur Lösung des ausgeschiedenen Krystallbreies zugesetzt; vom Zinkstaube abgesaugt, scheiden sich im Filtrate bald farblose Nadeln ab, die an der Luft gelb werden.

Der so erhaltene Körper deckt sich in allen Eigenschaften völlig mit dem direkt erhaltenen Hydrazid; der Schmelzpunkt liegt ebenso wie der einer Mischung beider bei 123°.

Das Acetylprodukt ist ebenfalls identisch mit dem bereits beschriebenen, was durch den Schmelzpunkt von 179° und den gefundenen Stickstoffgehalt von 17,40% (statt 17,11%) bewiesen ist.

Zusammenstellung der Resultate.

Neu beschriebene Substanzen.

				Seite
1.	Oesterlins Körper $C_{15}H_{21}O$	Sdp. bei 10 mm	154°	15
2.	Curcumon $C_{13}H_{18}O_0$	„ „ 10 „	120°	17
3.	„ -Semicarbazon	Smp.	122°	20
4.	„ -Oxim	Sdp. bei 10 mm	158°	21
5.	„ -Phenylhydrazon	Smp.	90°	23
6.	„ -p-Bromhydrazon	„	81°	23
7.	Benziliden-Curcumon	„	102°	25
8.	Piperonal-Curcumon	„	113°	25
9.	Curcumon-Bromhydrat		—	26
10.	d-Phellandren (schon bekannt)	Sdp. bei 10 mm	80°	30
11.	„ -Nitrit „	Smp.	108°	30
12.	Ein Phenol			31

Zweite Arbeit.

1.	m-Nitrochloracetanilid	Smp.	83° . .	37
2.	„ kond. mit Pheylhydrazin	„	203° . .	38
3.	Dasselbe, freie Base	„	132° . .	39
4.	„ Acetylderivat	„	179° . .	39
5.	„ Benzalderivat	„	220° . .	40
6.	„ Piperonalderivat	„	212° . .	40
7.	„ m-Nitrobenzalderivat	„	108° . .	41
8.	Körper 1. mit Anilin kondensiert	„	210° . .	42
9.	Körper 8. nitrosiert	„	100° . .	42
10.	Identisch mit Körper 3.	„	123° . .	43

Vita.

Ich, Ernst Friedrich Wilhelm Luksch, am 1. Nov. 1880 in Wien geboren, besuchte in meiner Vaterstadt die Volksschule und daran anschließend das k. k. Obergymnasium der Benediktiner in Seitenstetten, Niederösterreich (von 1891—1900). Sodann hörte ich während zweier Semester Vorlesungen über naturwissenschaftliche Fächer an der Universität Wien und besuchte vier Semester lang die höhere Fachschule für chem. Gewerbe am k. k. technologischen Gewerbe-Museum in Wien, wo ich am 13. Juli 1903 die Staatsprüfung ablegte. Nach neunmonatlicher Praxis in der „Apollo"-Kerzen- und Seifenfabrik in Wien nahm ich meine Studien im Frühjahre 1904 an der Universität Basel wieder auf und arbeitete unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe im II. chem. Laboratorium. Um Ostern 1906 wurde ich mit meiner Dissertation fertig und unterzog mich am 4. Juli 1906 dem mündlichen Doktorexamen, das ich „cum laude" bestand.